Dental gypsu	Dental gypsum bonded investment composition					
Patent Number:	□ <u>US5718749</u>					
Publication date:	1998-02-17					
Inventor(s):	HORIUCHI HARUHIKO [JP]; IIYAMA KENICHI [JP]; MAMADA KOICHI [JP]					
Applicant(s):	G C DENTAL IND CORP [JP]					
Requested Patent:	☐ <u>DE19647415</u>					
Application Number:	US19960748789 19961114					
Priority Number(s):	JP19950322428 19951117; JP19960266608 19960918					
IPC Classification:	B22C1/08; C04B11/00					
EC Classification:	A61K6/027B, C04B28/14					
Equivalents:	□ <u>BE1012644</u> , □ <u>GB2307237</u> , JP3524293B2, □ <u>JP9192778</u>					
	Abstract					
A dental gypsum bonded investment composition comprising 100 parts by weight of a mixture comprising (a) alpha -hemihydrate gypsum as a binder and (b) quartz and/or cristobalite as a refractory material, and optionally, (c) one or more aggregates selected from the group consisting of metallic oxides, metallic carbides, and metallic nitrides, which can substitute a part of the refractory material, having from 0.01 to 1.0 part by weight of a poly-tetrafluoroethylene resin and optionally, from 0.001 to 0.05 part by weight of one or more anionic surfactants selected from the group consisting of alkylbenzenesulfonates and alkylsulfates mixed therewith, is disclosed. The dental gypsum bonded investment composition of the invention keeps the fine particles to have a stable performance without being removed by the pneumatic transportation at the time of production, has superior heat resistance, and can be used for casting of alloys having a high melting point such as casting alloys for metalceramic restorations.						
	Data supplied from the esp@cenet database - I2					

3/24/2005

Act of the second

DEUTSCHLAND

® DE 196 47 415 A 1



**PATENTAMT** 

(21) Aktenzeichen:

196 47 415.9

Anmeldetag:

15.11.96

Offenlegungstag:

22. 5.97

3 Unionspriorität: 2 3 3

17.11.95 JP 322428/95

18.09.96 JP 266608/96

(71) Anmelder:

GC Corp., Tokio/Tokyo, JF

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, 81671 München

(72) Erfinder:

Horiuchi, Haruhiko, Tokio/Tokyo, JP; liyama, Kenichi, Tokio/Tokyo, JP; Mamada, Koichi, Tokio/Tokyo, JP

64 Gipsgebundener Dentalmodellformstoff

Die Erfindung betrifft einen gipsgebundenen Dentalmodellformstoff, umfassend 100 Gewichtsteile einer Mischung enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material und gegebenenfalls (c) eine oder mehrere Zuschläge, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxiden, Metallcarbiden, Metallnitriden, die einen Teil des feuerfesten Materials ersetzen und der 0,01 bis 1,0 Gewichtsteile eines Polytetrafluorethylenharzes und gegebenenfalls 0,001 bis 0,05 Gewichtsteile von einem oder mehreren anionischen oberflächenaktiven Mitteln, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkylsulfaten darin eingemischt, enthält. Der gipsgebundene Dentalmodellformstoff der Erfindung behält die feinen Teilchen und hat ein stabiles Verhalten, weil sie nicht durch pneumatischen Transport zum Zeitpunkt der Herstellung entfernt werden, hat überlegene Hitzebeständigkeit und kann zum Gießen von Legierungen mit hohem Schmelzpunkt, wie Gießlegierungen für Metall-Keramikzahnersatz verwendet werden.

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen gipsgebundenen Dentalmodellformstoff, der für den Präzisionsdentalguß verwendet wird. Insbesondere liefert die Erfindung einen gipsgebundenen Dentalmodellformstoff, der fähig ist, stabile Eigenschaften beizubehalten auf Grund des Einschlußeffekts von feinen Teilchen von Polytetrafluor-ethylenharz während Verluste der feinen Teilchen zum Zeitpunkt des pneumatischen Transports bei der Modellformstoffherstellung vermindert werden, und in welcher, wenn eine Gießform zum Zeitpunkt der Verwendung des Modells erhitzt wird, das Polytetrafluorethylenharz vergast und mit Gips (Kalziumsulfat) umgesetzt wird, um wärmebeständiges Kalziumfluorid (CaF<sub>2</sub>) zu bilden, wodurch eine Gießform mit hoher Wärmebeständigkeit hergestellt werden kann.

Dentale Metallprothetik wird nach Verfahren hergestellt, bei welchen die Form eines Zahnersatzes ausgebildet wird unter Verwendung eines Wachsmaterials. Mittels Prāzisionsgießtechnologie im Verfahren der verlorenen Wachsform, wird ein Eingußformer (ein Einguß für geschmolzenes Metall) darauf ausgebildet, das erhaltene Material wird mit einem Dentalmodellformstoff gefüllt; nachdem der Dentalmodellformstoff gebunden hat, wird der Eingußformer weggezogen, das Wachs ausgebrannt und eine so geformte Höhlung wird dann mit geschmolzenem Metall ausgegossen. Insbesondere, da der Metallzahnersatz in die Mundhöhle eingesetzt und dazu benutzt wird, um einen defekten Zahn wieder herzustellen, ist es notwendig, daß er eine hohe Prāzision in den Abmessungen hat. Aus diesem Grund, um einen Metallzahnersatz mit überlegener Prāzision zu erhalten, ist es notwendig, das Gußschrumpfen des Metalls zu kompensieren, indem man die Ausdehnung des Dentalmodellformstoffs zum Zeitpunkt der Abbindung und des Erhitzens ausnutzt.

Als Dentalmodellformstoff gibt es zwei Arten, d. h. eine gipsgebundene Form, welche ein feuerfestes Material aufweist, wie Quarz und/oder Cristobalit und α-Hemihydratgips als Binder damit gemischt hat und einen phosphatgebundenen Modellformstoff mit hoher Wärmebeständigkeit, der ein feuerfestes Material enthält, wie Quarz und/oder Cristobalit und Ammoniumdihydrogenphosphat und Magnesiumoxid als Binder damit gemischt enthält. Im Falle der Dentalgußlegierungen auf Edelmetallbasis für Inlays, Kronen und Brücken, von denen die / IIS Standards einen Liquiduspunkt von nicht höher als 1.000 bis 1.100°C vorschreiben (Dentalgußsilberlegierungen (IIS T 6108), Dentalgußgold-Silber-Palladiumlegierungen (IIS T 6106) und Dentalgußgoldlegierungen (IIS T 611 6)) wird das gipsgebundene Modell verwendet, während im Falle von Edelmetallgußlegierungen für Metall-Keramikzahnersatz, die einen so hohen Liquiduspunkt (1.100°C oder höher) haben, daß sie gegen das Verschweißen von Oberflächenpartien von Porzellan (etwa 1.000°C) nach dem Gießen beständig sind, wird das phosphatgebundene Modell verwendet.

Falls das gipsgebundene Modell mit dem phosphatgebundenen Modell verglichen wird, ist ersteres dem letzteren bezüglich der Verarbeitbarkeit in zum Beispiel Mischen eines Modellpulvers mit Flüssigkeiten (wie Wasser und ausschließlich kolloidale Kieselsäurelösungen) und den Gußarbeiten zum Zeitpunkt des Modells überlegen. Andererseits ist letzteres überlegen gegenüber dem ersteren bezüglich der Wärmebeständigkeit. Da das gipsgebundene Modell Gips und Kieselsäure (Quarz und/oder Cristobalit) als Hauptkomponenten enthält, während das Phosphatmodell aus Ammoniumdihydrogenphosphat, Magnesiumoxid und Kieselsäure zusammengesetzt ist, ist ersteres billiger als letzteres vom Kostenstandpunkt. Außerdem ist im gipsgebundenen Modell die Mischflüssigkeit Wasser, während im phosphatgebundenen Modell, um einen vorbestimmten Ausdehnungswert zu erhalten, die ausschließliche Lösung (kolloidale Kieselsäurelösung) oder dergleichen erforderlich ist. Demgemäß ist es, obwohl das gipsgebundene Modell viel vorteilhafter ist vom Standpunkt der Verarbeitbarkeit und der Kosten nicht immer zufriedenstellend bezüglich der Wärmebeständigkeit für eine Gießlegierung für Metall-Keramikzahnersatz. Somit bewirkt es leicht Gießmängel, wie Gießhöhlungen und Oberflächenabsplittern bzw. Oberflächenrisse auf der Gießoberfläche und ist daher zur Zeit eine Aushilfstechnik für den gipsgebundenen Formstoff.

Um weiterhin Metallzahnersatz zu erhalten, der hohe dimensionale Präzision haben muß, ist es bei Zahnmodellen notwendig, daß die Ausdehnung zum Zeitpunkt des Abbindens (der Abbindeausdehnungswert) und die Ausdehnung zum Zeitpunkt des Erhitzens (Wärmeausdehnungswert) streng kontrolliert werden, so daß sie so eingestellt werden, daß sie es immer möglich machen, das Schrumpfen des Gusses stabil zu kompensieren. Als Faktoren, welche den Abbindeausdehnungswert und den Wärmeausdehnungswert beeinflussen, ist die Teilchengrößenverteilung der Modellteilchen ein wichtiger Faktor. Wenn die Teilchengrößenverteilung sich ändert, ändern sich auch der Abbindeausdehnungswert und der Wärmeausdehnungswert, wodurch die Fähigkeit, das Gußschrumpfen zu kompensieren, verändert wird und letztlich Einflüsse auf die Dimensionspräzision des Metallzahnersatzes auftreten. Aus diesem Grund ist die Steuerung der Teilchengrößenverteilung des Zahnmodellmaterials eine wichtige Kontrolltatsache bei der Herstellung von Zahnmodellen.

Die Umrisse der Herstellungsstufe von gipsgebundenen Zahnmodellen ist wie folgt:

- 1. eine Mahlstufe eines feuerfesten Materials (z. B. Quarz, Cristobalit und dergleichen),
- 2 eine Stufe des Versetzens des gemahlenen feuerfesten Materials mit a-Hemihydratgips als Binder und weiteres Mahlen und Mischen des Gemisches,
- 3. eine Einstellungsstufe für die Abbindezeit nach dem Mahlen und Mischen, der Fluidität, der Teilchengrö-Be usw. und
- 4. eine Umhüllungsstufe.

Gewöhnlich werden die Stufen 1 und 2 in einer ansatzweisen Verarbeitungsvorrichtung durchgeführt, wie einer Kugelmühle, und die Einstellungsstufe 3 wird vor dem Austritt aus der Mühle durchgeführt. Nach der Einstellung wird das von der Mühle entnommene Pulver zur Umhüllungsstufe 4 geführt. Im allgemeinen wird, um das gipsgebundene Zahnmodellmaterial zur Umhüllungsstufe zu transportieren, eine pneumatische Trans-

portvorrichtung unter Verwendung von Luft benutzt.

Die pneumatische Transportvorrichtung, wie sie hier bezeichnet wird, ist eine Vorrichtung zum Mischen des Pulvers mit einem Luftstrom und zum Transportieren des Gemischs und ihr System umfaßt ein Zwangszufuhrsystem und ein Saugsystem. In jedem dieser Systeme ist es notwendig, letztlich das Pulver vom Luftstrom abzutrennen und im allgemeinen wird ein Zyklonseparator benutzt, um die Trennung zu erreichen. Jedoch im Zyklonseparator tritt ein Phänomen auf, wobei die feinen Pulverteilchen mit der Luft fliegen, ohne vom Luftstrom abgetrennt zu werden und sie werden durch einen Luftbeutelfilter eingeschlossen, der in die Luftaustrittsöffnung des Zyklonseparators eingesetzt ist und dann abgenommen oder die feineren Teilchen gehen durch den Luftbeutelfilter und werden in die Luft freigesetzt. Somit erfolgt ein Phänomen, bei dem die Teilchengrößenverteilung des gipsgebundenen Dentalmodellformstoffes zum Zeitpunkt des Austritts aus der Mühle verschieden ist von der nach dem pneumatischen Transport. Als Ergebnis tritt ein unangenehmes Phänomen auf, wobei nach dem pneumatischen Transport die feinen Teilchen im gipsgebundenen Dentalmodellformstoff vermindert sind, verglichen mit denen vor dem Transport, so daß verschiedene Eigenschaften, wie der Abbindeausdehnungswert und der Wärmeausdehnungswert sich ändern, wodurch der gipsgebundene Dentalmodellformstoff das zu erwartende Verhalten nicht zeigen kann.

Die vorliegende Erfindung zielt auf die Ausbildung eines gipsgebundenen Dentalmodellformstoffs, welcher die oben beschriebenen verschiedenen Probleme der herkömmlichen Arbeitsweisen überwindet, hohe Hitzebeständigkeit zusätzlich zu den inhärenten überlegenen Eigenschaften in der Verarbeitbarkeit, Kosten usw. aufweist, welche gipsgebundene Modellformstoffe haben, und der selbst nach dem Gießen mit einer Gießlegierung für Metall/-Keramikzahnersatz weder Gießhöhlungen noch Oberflächenrisse auf dem Guß bewirkt und bei welchem während des pneumatischen Transports zum Zeitpunkt der Erzeugung des Modellformstoffes feine Pulver sicher eingeschlossen werden und letztlich im Modellformstoffprodukt bleiben und das erwartete Verhalten stabil erhalten wird, wodurch immer Metallzahnersatz mit hoher dimensionaler Präzision erhalten wird.

Um das oben beschriebene Ziel zu erreichen machten die vorliegenden Erfinder ausführliche und intensive Untersuchungen. Als Ergebnis wurde gefunden, daß wenn eine pulvrige Zusammensetzung, die aus α-Hemihydratgips als Binder und Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material zusammengesetzt ist, mit einer vorbestimmten Menge eines Polytetrafluorethylenharzes gemischt wird, nicht nur zum Zeitpunkt der Herstellung auf Grund des Einschlußeffekts von feinen Teilchen des Polytetrafluorethylenharzes feine Teilchen in der pulvrigen Zusammensetzung mit Sicherheit von einem Luftstrom durch einen Zyklonseparator getrennt werden, der in der Endstuse des pneumatischen Transports sitzt, wodurch ein gipsgebundener Dentalmodellsormstoff, der immer stabile Eigenschaften beibehält, erhalten werden kann, sondern auch zum Zeitpunkt der Verwendung nach Erhitzen einer Gußform wird das Polytetrafluorethylenharz vergast und reagiert mit Gips (Kalziumsulfat) unter Bildung von wärmebeständigem Kalziumfluorid (CaF2), wodurch eine Gußform mit hoher Hitzebeständigkeit hergestellt werden kann. Es wurde auch gefunden, daß wenn dieser gipsgebundene Dentalmodellformstoff mit einem oder mehreren anionischen oberflächenaktiven Mitteln gemischt wird, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkysulfaten, die Mischarbeitsweisen verbessert werden und daß dann, wenn ein Teil des feuersesten Materials ersetzt wird durch und gemischt wird mit einem oder mehreren Zuschlägen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden, das Oberflächenabsplittern bzw. Oberflächenrisse des Gusses und das Verschweißen von Oberflächenpartien des Modells inhibiert werden können.

Somit ist ein erstes Ziel der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines gipsgebundenen Dentalmodellformstoffes, umfassend 100 Gewichtsteile einer Mischung enthaltend (a)  $\alpha$ -Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material, die 0,01 bis 1,0 Gewichtsteile eines Polytetrafluorethylenharzes damit vermischt hat.

Ein zweites Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines gipsgebundenen Dentalmodellformstoffes umfassend 100 Gewichtsteile einer Mischung enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material mit 0,01 bis 1,0 Gewichtsteilen eines Polytetrafluorethylenharzes und 0,001 bis 0,05 Gewichtsteile von einem oder mehreren anionischen oberflächenaktiven Mitteln ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkylsulfaten, die damit vermischt sind.

Ein drittes Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines gipsgebundenen Dentalmodelliormstoffs, umfassend 100 Gewichtsteile einer Mischung enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz
und/oder Cristobalit als feuerfestes Material und (c) einen oder mehrere Zuschläge ausgewählt aus der Gruppe,
bestehend aus Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden mit 0,01 bis 1,0 Gewichtsteilen eines Polytetrafluorethylenharzes, das damit vermischt ist.

Ein viertes Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines gipsgebundenen Dentalmodellformstoffs, umfassend 100 Gewichtsteile einer Mischung enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder, (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material und (c) einen oder mehrere Zuschläge ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden mit 0,01 bis 1,0 Gewichtsteilen eines Polytetrafluorethylenharzes und 0,001 bis 0,005 Gewichtsteilen von einem oder mehreren anionischen oberflächenaktiven Mitteln ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Acrylsulfaten, die damit vermischt sind

In dem gipsgebundenen Dentalmodellformstoff gemäß der vorliegenden Erfindung sind in 100 Gewichtsteilen der Mischung (a)  $\alpha$ -Hemihydratgips als Binder, (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material und (c) ein oder mehrere Zuschläge, die weiter zugegeben werden können ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden. Die Menge des Binders (a) ist vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 Gewichtsteilen und demgemäß die Menge des feuerfesten Materials (b) im Bereich von 60 bis 80 Gewichtsteilen. Falls der Zuschlag (c) zugesetzt wird, ist es geeignet, daß ein Teil des feuerfesten Materials (b) durch den Zuschlag (c) ersetzt wird. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß die Menge des Zuschlags (c) im Bereich

von 2 bis 40 Gewichtsteilen ist, während die Menge des seuersesten Materials (b) im Bereich von 20 bis 78 Gewichtsteilen ist.

Wenn Tetrafluorethylen in einer wäßrigen Lösung polymerisiert wird, wird ein feinteiliges Harz von Polytetrafluorethylen mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 0,05 bis 5 µm erhalten. Da die Molekularketten dieses feinen Harzes gering in der intermolekularen Kohäsionskraft sind und nach Anlegen sogar nur leichter Druck- oder Scherbeanspruchung das Harz einen feinen spinnwebenartigen fasrigen Zustand annimmt, schließt das Polytetrafluorethylenharz im spinnwebenartigen fasrigen Zustand feine Teilchen im gipsgebundenen Modellformstoff ein. Demgemäß wird in dem Fall, wo die Modellformstoffteilchen dem pneumatischen Transport unterworfen werden, verhindert, daß nur die feinen Teilchen durch einen Luftbeutelfilter eingeschlossen werden, der in eine Luftauslaßöffnung des Zyklonseparators eingesetzt ist, ohne von dem Luftstrom durch den Zyklonseparator abgetrennt zu werden und daß die noch feineren Teilchen durch den Luftbeutelfilter gehen und in die Luft freigelassen werden.

Spezifisch wird bei der Herstellung des gipsgebundenen Dentalmodellformstoffs das feine Polytetrafluorethylenharz in eine Mühle in der Mahlstufe des feuerfesten Materials und des Binders zugesetzt und eine Scher- oder Kompressionsbeanspruchung durch die Mühle wird auch auf das Polytetrafluorethylenharz angewandt. Im Polytetrafluorethylenharz, wo die C—C-Bindungen in den Hauptketten der Molekularketten stark sind, während die intermolekulare Anziehungskraft gegenüber anderen Molekularketten außerordentlich niedrig ist, wird das Polytetrafluorethylenmolekül, das einer Scher- oder Druckbeanspruchung unterworfen wird, zu einem feinen fasrigen Zustand überführt. Diese Faser liegt in einem solchen Zustand vor, daß sie an den feinen Teilchen des feuerfesten Materials, des Binders und dergleichen im gipsgebundenen Modellformstoff haftet und gleichmäßig in Modellformstoffpulver verteilt ist und so die feinen Teilchen einschließt. Dieses Phänomen wird schon durch die Beobachtung durch ein Rasterelektronenmikroskop bestätigt und ein Phänomen, wobei die Modellformstoffteilchen im Aussehen zusammenhängen, tritt ein. Da jedoch dieses Phänomen verschieden ist von der sehr kleinen Kohäsion der feinen Teilchen, die durch den Betrieb der Granulierung üblicher Teilchen auftritt, jedoch von geringer Kohäsion des Pulvers in einem Zustand ist, daß die feinen Teilchen in den Maschen der feinen Faser eingeschlossen werden, tritt kein Phänomen auf, das die Merkmale des Dentalgipsmodellformstoffs beeinflußt.

Da die feinen Teilchen im gipsgebundenen Modellformstoff, die in der feinen Polytetrafluorethylenharzfaser eingeschlossen sind, fortfahren den Kohäsionszustand zum Tetrafluorethylenharz während des pneumatischen Transports zu bewahren und sicher vom Luftstrom durch einen Zyklonseparator abgetrennt werden, der in der Endstufe des pneumatischen Transports liegt, wird verhindert, daß nur die feinen Teilchen von einem Luftbeutelfilter eingeschlossen werden, der in die Auslaßöffnung des Zyklonseparators eingesetzt werden und daß die feineren Teilchen durch den Luftbeutelfilter gehen und in die Luft freigelassen werden. Da somit die feineren Teilchen im gipsgebundenen Modellformstoff nicht entfernt werden, werden Phänomene, wobei charakteristische Werte des gipsgebundenen Modellformstoffs, insbesondere der Abbindeausdehnungswert und der Wärmeausdehnungswert nach dem pneumatischen Transport herabgesetzt sind, wie dies bei gipsgebundenen Modellformstoffen der Fall ist, denen kein Polytetrafluorethylenharz zugesetzt ist, vermieden und es kann verhindert werden, daß die Druckfestigkeit nach dem Abbinden erniedrigt wird.

Der gipsgebundene Dentalmodellformstoff gemäß der vorliegenden Erfindung wird auch mit Wasser gemischt und zur Herstellung einer Gußform verwendet, und nach dem Abbinden wird er in einen Ofen gegeben. In der Stufe des Erhitzens der Gußform im Ofen wird das fasrige Polytetrafluorethylenharz zu einem Fluorwasserstoffgas verändert. Das Fluorwasserstoffgas mit hoher Aktivität reagiert sofort mit wasserfreiem Gips (CaSO<sub>4</sub>) zu welchem α-Hemihydratgips (CaSO<sub>4</sub>-1/2 H<sub>2</sub>O) umgesetzt wird, der als Binder in der Gußform vorliegt und wird beim Erhitzen auf hohe Temperatur unter Bildung von Kalziumfluorid (CaF<sub>2</sub>, Schmelzpunkt 1.418°C, Siedepunkt 2.500°C) mit hohem Wärmewiderstand verändert. Da diese Reaktion von der Teilchenoberfläche aus erfolgt und das gebildete Kalziumfluorid fein und gleichmäßig in der Gußform verteilt ist, wird verhindert, daß Gips mit schlechter Wärmebeständigkeit in direktem Kontakt mit der geschmolzenen Legierung kommt und die Hitzebeständigkeit der Gußform wird verbessert, selbst wenn die Gußform mit einer Gießlegierung für Metall-Keramikzahnersatz ausgegossen wird, und die Reaktion zwischen der geschmolzenen Legierung und der Gußform kann soweit wie möglich verringert werden.

Als Ergebnis werden die folgenden Mängel behoben:

1. Oberflächliches Verschmelzen der Gußform mit den Gußoberflächen,

2. Bildung von Gußhöhlungen, die im Inneren des Gießlings verteilt sind durch das während der Zersetzungsreaktion des Gipses gebildete Gas, und

3. oberflächliche Rißbildung im Gießling durch das Gas, welches durch die Zersetzungsreaktion von Gips gebildet ist.

Somit ist es möglich, Gießlegierungen für Metall-Keramikzahnersatz mit einem gipsgebundenen Modellformstoff zu gießen.

Wenn die Zugabemenge des einzumischenden Polytetrafluorethylenharzes geringer ist als 0,01 Gew.-%, ist die Verbesserung in der Hitzebeständigkeit als Gußform unzufriedenstellend, so daß es schwierig ist, die Mängel des Gießlings der Gießlegierung für Metall-Keramikzahnersatz vollständig zu verhindern. Auch zum Zeitpunkt der Herstellung ist die Wirkung des gipsgebundenen Modellformstoffs, die feinen Teilchen einzuschließen, unzufriedenstellend, so daß die Wirkung zur Verhinderung der Verluste an feineren Teilchen durch den pneumatischen Transport nicht genügend auftritt, wodurch der Abbindeausdehnungswert und der Wärmeausdehnungswert, die beide wichtige Eigenschaften für den gipsgebundenen Modellformstoff sind, instabil werden. Aus diesen Gründen wurde die untere Grenze der Zugabemenge des Polytetrafluorethylenharzes zu 0,01 Gewichts-

teilen bestimmt.

Andererseits sind die Gründe, warum die obere Grenze der Zugabemenge des Tetrafluorethylenharzes zu 1,0

Gewichtsteilen bestimmt wurde, die folgenden:

Wie schon früher beschrieben, wird das Polytetrafluorethylenharz, wenn es einer Scher- oder Druckbeanspruchung ausgesetzt wird, in einen feinen fasrigen Zustand überführt. Wenn die Zugabemenge des Polytetrafluorethylenharzes im Überschuß erfolgt, zeigt das Harz nicht nur eine Wirkung zum Einschließen der feineren Teilchen, sondern wirkt auch für große Teilchen, wodurch ein Phänomen eintritt, wobei das Pulver die Kohäsion zu einem körnigen Zustand bewirkt. Als Ergebnis findet man die gleiche Tendenz wie in dem Fall, wo die Teilchengrößenverteilung sich ändert, und es wird eine Unbequemlichkeit derart erzeugt, daß die verschiedenen Eigenschaften, wie der Abbindeausdehnungswert und der Wärmeausdehnungswert sich andern, wodurch der gipsgebundene Dentalmodellformstoff nicht das erwartete Verhalten zeigt.

Auch nach mikroskopischer Beobachtung des Mikrosystems des gipsgebundenen Dentalmodellformstoffs nach dem Abbinden und Erhitzen, hängen die Teilchen von Kieselsäure und dergleichen gewöhnlich am Gips, der in einem nadelähnlichen Zustand kristallisiert ist. Wenn das Tetrafluorethylenharz im Übermaß zugegeben wird, wird übermäßig viel Kalziumfluorid gebildet, so daß die Zwischenräume des Gipskristalls verstopft werden, wodurch die Atmungsfähigkeit der Gußform schlechter wird, was zum Auftreten von Gießmängeln führt (Bildung von Gießhöhlungen gerade unter dem Anguß, Rückdruckporosität, Bildung von heißen Stellen und dergleichen) welche durch den Mangel an Atmungsfähigkeit bewirkt werden. Außerdem erfordert, da die Bildung von Kalziumsluorid die Festigkeit der Gußform nach dem Erhitzen soweit wie möglich erhöht, die Bildung von übermäßig viel Kalziumfluorid viel Arbeit zum Zeitpunkt des Herausnehmens des Gießlings nach dem Gießen, wodurch die Arbeitsgänge bemerkenswert beeinträchtigt werden. Aus diesen Gründen wurde die obere Grenze der Zugabemenge des Polytetrafluorethylenharzes zu 1,0 Gewichtsteilen bestimmt.

Dann wird bezüglich dem Fall, daß ein oder mehrere anionische oberflächenaktive Mittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkylsulfaten eine Menge von 0,001 bis 0,05 Gewichtsteilen

zugegeben werden, die Gründe im folgenden beschrieben.

Das Polytetrafluorethylenharz ist hochgradig wasserabstoßend und in dem Fall, daß ein gipsgebundener Modellformstoff, der dieses enthält, mit Wasser gemischt wird, wird das Arbeitsgefühl bei der Verwendung, das man "Affinität mit Wasser" nennt, nachteilig beeinflußt. Spezifisch die Benetzbarkeit zwischen dem Pulver und Wasser wird schlechter und das Pulver kann nicht innerhalb einer kurzen Zeitspanne mit Wasser gemischt werden, sondern nimmt einen Zustand an, daß das Pulver auf dem Wasser schwimmt, wodurch kaum ein Mischen bewirkt wird. Während solche Eigenschaften das Verhalten und die Eigenschaften des gipsgebundenen Modellformstoffs selbst nicht direkt beeinflussen, bringen sie Probleme bei der Verarbeitung zum Zeitpunkt der Verwendung mit sich, einschließlich der Mischeigenschaften. Um diese Probleme zu überwinden, können, wenn ein anionisches oberflächenaktives Mittel zugesetzt wird, um die Netzbarkeit zwischen dem Pulver und Wasser zu verbessern, die Mischeigenschaften verbessert werden.

Zu Beispielen von Alkylbenzolsulfonaten, die als anionisches oberflächenaktives Mittel verwendet werden können, gehören Natriumdodecylbenzolsulfonat und zu Beispielen von Alkylsulfaten, die ebenfalls als anionisches oberflächenaktives Mittel verwendet werden können, gehören Natriumlaurylsulfat, Kaliumlaurylsulfat,

Natriummyristylsulfat, Natriumcetylsulfat und Natriumstearylsulfat.

Bezüglich der Zugabemenge des anionischen oberflächenaktiven Mittels, von dem schon bestätigt wurde, daß dann, wenn die Zugabemenge 0,001 Gewichtsteile oder mehr ist, die "Affinität mit Wasser" verbessert wird, wurde die untere Grenze der Zugabemenge zu 0,001 Gewichtsteilen bestimmt. Andererseits sind die Gründe, warum die obere Grenze der Zugabemenge zu 0,05 Gewichtsteilen festgesetzt wurden, wie folgt. Dies ist so, weil obwohl die "Affinität mit Wasser" zum Zeitpunkt des Mischens verbessert wird, wenn die Zugabemenge zunimmt, bestätigt wurde, daß wenn die Zugabemenge einen gewissen Grad übersteigt, die "Abbindezeit", "Haltbarkeit" und "Druckfestigkeit", die alle wichtige Merkmale für den Modellformstoff sind, nachteilig beeinflußt werden. Insbesondere die Erniedrigung in der "Druckfestigkeit" bewirkt Gießmangel, wie Gießgrate zum Zeitpunkt des Gießens. Da es schon durch Versuche bewiesen ist, daß die Zugabemenge, bei welcher die Merkmale des gipsgebundenen Modellformstoffs in der praktischen Verwendung nicht nachteilig beeinflußt werden, 0,05 Gewichtsteile ist, wurde die Zugabemenge des anionischen oberflächenaktiven Mittels zu 0,05 Gewichtsteilen bestimmt.

Die Gründe, warum einer oder mehrere Zuschläge ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxiden,

Metallcarbiden, Metallnitriden zugegeben werden, werden im folgenden beschrieben.

Durch die Zugabe des Polytetrafluorethylenharzes stellt man fest, daß unter den Gießmängeln, welche durch den Mangel an Hitzebeständigkeit bewirkt werden, die Oberflächenrißbildung des Gießlings und die Bildung von Gußhöhlungen grundlich verbessert werden. Jedoch in dem Fall, wo die Zugabemenge des Polytetrafluorethylenharzes klein ist wie von 0,01 bis 0,1 Gewichtsteilen, tritt der Fall auf, daß der Effekt zur Verhinderung des oberflächlichen Verschmelzens des gipsgebundenen Modellformstoffs auf die Oberfläche des Gießlings unzureichend ist. Als Gegenmaßnahme gegen dieses Problem kann man den Zusatz von Metalloxiden, Metallcarbiden, Metallnitriden oder dergleichen als Zuschlag zum gipsgebundenen Modellformstoff in Betracht ziehen. Zu 60' spezifischen Beispielen von Metalloxiden gehören Oxide von Aluminium, Ytrium, Zirkonium, Chrom, Titan und Magnesium, zu Beispielen von Metallcarbiden gehören Carbide von Wolfram, Niob, Tantal, Silicium, Zirkonium, Bor, Molybdan, Chrom und Titan und zu Beispielen von Metallnitriden gehören Nitride von Aluminium, Chrom, Silicium, Bor und Titan.

Falls die Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride als Zuschlag zum gipsgebundenen Modellformstoff 65 zugesetzt werden, um einen Teil des feuerfesten Materials zu ersetzen, wird der Zuschlag vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 40 Gewichtsteilen zugesetzt. Falls die Zugabemenge des Zuschlags weniger als 2 Gewichtsteile ist, tritt keine zufriedenstellende Verbesserung in der Wirkung zur Verhinderung der Verschweißung von

Oberslächenteilen des Modellformstoffs, der durch die Zugabe des Zuschlags verhindert werden soll, ein. Das Metalloxid, Metallcarbid oder Metallnitrid als Zuschläge bewirkt nur die Ausdehnung, die auf dem Wärmeausdehnungskoeffizienten beruht, der jeder dieser Substanzen selbst zum Zeitpunkt des Erhitzens eigentümlich ist, erzeugt jedoch keine große Ausdehnung durch eine Transformation der Kristallstruktur, welche durch Erhitzen bewirkt wird, wie man dies bei Quarz und Cristobalit beobachtet. Demgemäß, wenn ein Überschuß des Zuschlags eingemischt wird, wird zwar die Hitzebeständigkeit verbessert, jedoch wird das Ausmaß der Wärmeausdehnung des gipsgebundenen Modellformstoffs selbst herabgesetzt und daher ist die Kompensation des Gußschrumpfens der Legierung unzureichend, so daß die Anpassung des Gießlings schlechter wird. Als Ergebnis von Untersuchungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurde gefunden, daß um Gießlinge zu erhalten, welche der klinischen Verwendung zugeführt werden können, die Summe des Abbindeausdehnungswerts und des Wärmeausdehnungswerts des gipsgebundenen Modellformstoffs 1,5% oder höher sein muß. Auch, um eine vorbestimmte Menge an Wärmeausdehnung beizubehalten, während die Herabsetzung im Ausmaß der Wärmeausdehnung unterdrückt wird, ist in dem Fall, daß der Zuschlag zugesetzt wird, seine Menge erwünschtermaßen nicht mehr als 40 Gewichtsteile.

Die vorliegende Erfindung wird nun ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben.

### Beispiele

In jedem der Beispiele wurde das Mischen in der in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzung durchgeführt und in jedem der Vergleichsbeispiele wurde das Mischen in der in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzung durchgeführt. Dann wurden verschiedene Prüfungen durchgeführt, wie nachfolgend beschrieben, und der Vergleich zwischen den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde gemacht. Die Prüfergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 sowie in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt und gezeigt.

### Herstellung der Proben

Das Mahlen und Mischen wurde in einem Maßstab durchgeführt, daß das Gesamtgewicht einer Füllung 50 kg war, wobei eine Kugelmühle für das Prüfmischen benutzt wurde, die ein Innenvolumen von 100 Liter hatte.

Zuerst wurden Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material und ein Polytetrafluorethylenharzpulver in die Kugelmühle gegeben, und das Gemisch wurde gemahlen bis das feuerfeste Material eine vorbestimmte Teilchengrößenverteilung zeigte. Danach wurden weiter a-Hemihydratgips als Binder und gegebenenfalls Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride und anionische oberflächenaktive Mittel weiter in die Kugelmühle gegeben, gefolgt von Mahlen und Mischen. Nach Einstellung der Abbindezeit sowie der Fließfähigkeit wurde das Gemisch aus der Kugelmühle entnommen und dann in einem Trichter gelagert.

Das Polytetrafluorethylenharzpulver war in solchem Zustand vorhanden, daß es einer Scher- oder Druckbeanspruchung in der Mahl- und Mischstufe des feuerfesten Materials und des Binders unterworfen war und zeigte eine feine fasrige Form, wodurch es die feinen Teilchen des feuerfesten Materials und des Binders einschloß. Aus dem gipsgebundenen Modellformstoff, der im Trichter gelagert war, wurden wahllos fünfmal Proben entnommen, die jeweils ein Gewicht von 1 kg hatten, um die Merkmale zu prüfen, also insgesamt 5 kg Proben zusammen. Andererseits wurden die verbleibenden 45 kg an gipsgebundenem Modellformstoff dem pneumatischen Transport mittels einer pneumatischen Transportvorrichtung unterworfen, und es wurde geprüft in welchem Ausmaß die feineren Teilchen des gipsgebundenen Modellformstoffs durch den pneumatischen Transport verlorenen gingen und wie die jeweiligen Merkmale des gipsgebundenen Modellformstoffs dadurch beeinflußt wurden. Nach dem pneumatischen Transport wurden Proben von jeweils einem Gewicht von 1 kg wahllos entnommen, um Proben von insgesamt 5 kg zu haben, und zwar in der gleichen Weise wie im Fall vor dem pneumatischen Transport.

### Prüfmethoden der Merkmale

Jede Probe wurde bezüglich der Merkmale eines gipsgebundenen Modellformstoffs vor und nach dem pneumatischen Transport gemäß den Arbeitsweisen geprüft, welche in JIS T 661 "Gipsgebundene Modellformstoffe für Dentalgüsse" definiert sind. Auch das Ausmaß des Verlusts an feineren Teilchen wurde in solcher Weise bewertet, daß die Teilchengrößenverteilung automatisch im Meßbereich B mittels eines Teilchengrößen-Verteilungsanalysengeräts "Modell SALD1 100", hergestellt von Shimadsu Corporation, gemessen wurde und daß die Volumenprozente der Teilchen mit einer Größe von nicht mehr als 1,9 µm verglichen wurden.

Die Passungsgenauigkeit des Gießlings wurde auf folgende Weise bestimmt. Eine Wachsform wurde in üblicher Weise hergestellt durch Verwendung eines Kronenmodells, einer A.D.A. Nr. 2 Probe, hergestellt von Nisshin Dental Products Incorporated und in jedem der gipsgebundenen Modellformstoffe eingebettet. Sechzig Minuten nach dem Beginn des Mischens wurde das Erhitzen begonnen, die Temperatur wurde auf 700° C innerhalb von 150 Minuten erhöht und die Gußform wurde 30 Minuten "festgemacht", wodurch sie bei 700° C gleichmäßig gemacht wurde. Danach wurde die Gußform mit einer Dentalgießgoldlegierung für Metall-Keramikzahnersatz (Handelsname: G-Cera Bond Typ I Gold, hergestellt von GC Corporation) ausgegossen unter Verwendung einer Zentrifugalzahngießmaschine und nach dem Herausnehmen wurde der Gießling mit laufendem Wasser unter Verwendung einer Nylonbürste gewaschen. Nach Entfernung des Modellformstoffs, der am Gießling angeschmolzen war durch eine Sandstrahlbehandlung mit Glaskügelchen mit einer Teilchengröße von 150 µm bei einem Druck von 0,2 MPa wurde der Gießling in das Kronenmodell zurückgegeben, das Ausmaß der Abweichung vom Modell wurde mittels eines Projektors gemessen, und die Paßgenauigkeit wurde gemäß dieser

Größe bewertet.

Jeder der charakteristischen Werte war ein Mittelwert von fünffach wiederholten Messungen bezüglich der Proben, die jeweils ein Gewicht von 1 kg hatten, vor und nach dem pneumatischen Transport und das Ausmaß der Streuung wurde mit dem Begriff der Standardabweichung ausgedrückt.

Auch die Gießmängel wurden in folgender Weise bewertet: Gußformen wurden nach der gleichen Arbeitsweise hergestellt wie zur Bewertung der Paßgenauigkeit wie oben beschrieben unter Verwendung einer natürlichen Wachsform C, die eine fertig hergestellte Form ist, hergestellt von Nisshin Dental Products Incorporated, und mit einer Dentalgießgoldlegierung für Metall-Keramikzahnersatz (Handelsnahme: G-Cera Bond Typ I, hergestellt von GC Corporation, Liquiduspunkt 1.200°C) bzw. einer Dentalgießpalladiumlegierung für Metall-Keramikzahnersatz (Handelsnahme: G-Cera Bond Typ III Palladium, hergestellt von GC Corporation, Liquiduspunkt 1.290°C) mittels einer Zentrifugalzahngießmaschine ausgegossen. Nachdem man jede Gießform zum Abkühlen auf Zimmertemperatur stehengelassen hatte, wurde der Gießling in üblicher Weise herausgenommen und unter Verwendung einer Nylonbürste gewaschen und der Paßzustand der Modellformmasse, die Oberflächenrißbildung des Gießlings und die Bildung von Gießhohlräumen wurden visuell bewertet.

/ 

Tabelle 1
[Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 12]

Zusammensetzungen (Gewichtsteile)

		•				
10		Binder	Feuerfestes Material	Zuschlag	Poly- tetra- fluor- ethy-	Anionisches oberflächenakti- ves Mittel
		•		•	lenharz	
15	Beispiel 1	a-Hemihydrat- gips 27	Quarz 45/ Cristobalit 28		0,01	· ·
20	Beispiel 2	a-Hemihydrat- gips 30	Cristobalit 70	· · · · · ·	0,1	
	Beispiel 3	α-Hemihydrat- gips 33	Quarz 67	•	1,0	<del>-</del>
25	Beispiel 4	σ-Hemihydrát- gips 27	Quarz 45/- Cristobalit 28	<u>-</u> •	0,3	Natriumlauryl- sulfat 0,001
30	Beispiel 5	a-Hemihydrat- gips 30	Cristobalit 70		0,5	Natriummyristyl- sulfat 0,002/ Natriumcetyl- sulfat 0,002
35	Beispiel 6	a-Hemihydrat- gips 33	Quarz 67	<del>-</del>	1,0	Natriumdodecyl- benzolsulfonat 0,01
	Beispiel 7	<i>a-</i> Hemihydrat- gips 27	Quarz 44/ Cristobalit 27	Siliciumcarbid 1/ Bornitrid 1	0,01	•
40	Beispiel 8	a-Hemihydrat- gips 27	Quarz 43/ Cristobalit 26	Titanoxid 2/ Titancarbid 2	0,01	
45	Beispiel 9	σ-Hemihydrat- gips 33	Quarz 61	Aliminiumoxid 3/ Titanoxid 3	0,2	
50	Beispiel 10	σ-Hemihydrat- gips 27	Quarz 40/ Cristobalit 23	Niobcarbid 5/ Zirkonoxid 5	0,5	Natriumstearyl- sulfat 0,03
· .	Beispiel 11	a-Hemihydrat- gips 30	Cristobalit 50	Titannitrid 10/ Siliciumcarbid 10	1,0	Isopropyl palimitat 0,02/ Natriumcetyl- sulfat 0,02
. ·	Beispiel 12	a-Hemihydrat- gips 30	Cristobalit 30	Titancarbid 20/ Zirkonoxid 20	1,0	Natrium- laurylsulfat
<b>60</b>		3.62				0,01/ Natriumstearyl- sulfat 0,01
	•			•		•

Tabelle 2

Verschiedene Merkmale (A) der Beispiel 1 bis 12

Vor dem pneumatischen Transport

	Abbindeaus- dehnungs- wert (%)	Wärmeaus- dehnungs- wert (%)	Druckfestig- keit (MPa)	Volumen der Teil- chen nicht größer als 1,9 µm (%)	Paßgenauigkeit (Ausmaß der Ab- weichung) (mm)	10
Beispiel 1	0,90 (0,04)	1,35 (0,02)	4,4 (0,2)	12,7 (0,3)	0,01 (0,01)	15
Beispiel 2	0,50 (0,02)	1,44 (0,02)	5,0 (0,2)	11,4 (0,3)	0,01 (0,01)	
Beispiel 3	0,73 (0,03)	0,81 (0,02)	4,8 (0,4)	11,8 (0,4)	0,25 (0,04)	20
Beispiel 4	0,85 (0,04)	1,30 (0,03)	4,2 (0,5)	12,5 (0,3)	0,01 (0,01)	
Beispiel 5	0,49 (0,02)	1,44 (0,01)	4,8 (0,2)	11,6 (0,3)	0,01 (0,01)	25
Beispiel 6	0,85 (0,02)	0,75 (0,01)	4,5 (0,5)	11,5 (0,4)	0,25 (0,04)	
Beispiel 7	0,85 (0,03)	1,30 (0,02)	4,2 (0,4)	12,9 (0,3)	0,01 (0,01)	30
Beispiel 8	0,86 (0,02)	1,20 (0,01)	5,0 (0,02)	13,2 (0,3)	0,01 (0,01)	35
Beispiel 9	0,85 (0,04)	0,71 (0,02)	5,3 (0,3)	11,9 (0,4)	0,25 (0,05)	
Beispiel 10	0,79 (0,05)	1,10 (0,02)	3,9 (0,4)	13,5 (0,4)	0,05 (0,02)	40
Beispiel 11	0,85 (0,03)	0,88 (0,03)	3,5 (0,3)	14,0 (0,5)	0,12 (0,03)	
Beispiel 12	0,92 (0,05)	0,60 (0,03)	3,3 (0,4)	15,2 (0,5)	0,20 (0,03)	45

Tabelle 2 (Fortsetzung)

# Nach dem pneumatischen Transport

5			•			•
10		Abbindeaus- dehnungs- wert (%)	Wärmeaus- dehnungs- wert (%)	Druckfestig- keit (MPa)	Volumen der Teil- chen nicht größer als 1,9 $\mu$ m (%)	Paßgenauigkeit (Ausmaß der Ab- weichung) (mm)
	Beispiel 1	0,89 (0,04)	1,35 (0,02)	4,5 (0,3)	12,0 (0,3)	0,01 (0,01)
15	Beispiel 2	0,52 (0,03)	1,44 (0,02)	4,7 (0,3)	11,2 (0,3)	0,01 (0,01)
.20	Beispiel 3	0,72 (0,03)	0,79 (0,03)	4,8 (0,4)	11,4 (0,5)	0,26 (0,03)
	Beispiel 4	0,84 (0,04)	1,31 (0,03)	4,2 (0,5)	12;3 (0,3)	0,01 (0,01)
25	Beispiel 5	0,48 (0,03)	1,44 (0,01)	4,6 (0,3)	11,6 . (0,4)	0,01 (0,01)
· .	Beispiel 6	o,84 (0,02)	0,76 (0,02)	4,2 (0,4)	, 11,4 (0,4)	0,25 (0,04)
30	Beispiel 7	0,84 (0,04)	1,29 (0,02)	4,2 (0,4)	12,7 (0,3)	0,01 (0,01)
	Beispiel 8	0,85 (0,03)	1,20 (0,02)	4,9 (0,3)	13,0 (0,4)	0,01 (0,01)
35	Beispiel 9	0,85 (0,05)	0,70 (0,03)	5,2 (0,3)	11,7 (0,5)	0,26 (0,05)
<del>4</del> 0	Beispiel 10	0,77 (0,06)	1,10 (0,02)	3,9 (0,4)	13,3 (0,3)	0,06 (0,02)
	Beispiel 11	0,87 (0,04)	0,85 (0,04)	3,5 (0,4)	13,7 (0,5)	0,12 (0,03)
45	Beispiel 12	0,91 (0,06)	0,62 (0,02)	3,2 (0,5)	15,0 (0,6)	0,21 (0,04)

<sup>\*:</sup> Die Zahl in jeder Klammer ist eine Standardabweichung (Anzahl der Versuche: n = 5)

Tabelle 3
[Verschiedene Merkmale (B) der Beispiele 1 bis 12]
Gießgoldlegierung für Metall-Keramikzahnersatz

·	Mischbarkeit (Affinität mit Wasser)	Verschmelzen von Oberflächenteilen des Modellformstoffs	Oberflächen- rißbildung des Gießlings	Bildung von Gießhöhlungen wegen zu gennger Atemfähigkeit	10
Beispiel 1	gut	etwas angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	
Beispiel 2	mäßig	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	15
Beispiel 3	etwas schlecht	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	
Beispiel 4	gut	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	20
Beispiel 5	gut	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	
Beispiel 6	māßig	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	• •
Beispiel 7	gut	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	./ 25
Beispiel 8	gut	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	·.·
Beispiel 9	māßig	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	
Beispiel 10	gut	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	30
Beispiel 11	māßig	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	
Beispiel 12	māßig	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	

## Tabelle 3 (Fortsetzung)

# Gießpalladiumlegierung für Metall-Keramikzahnersatz

5		Verschmelzen von Oberflächenteilen des Modellformstoffs	Oberflächenriß- bildung des Gießlings	Bildung von Gießhöhlun- gen wegen zu geringer Atemfähigkeit
10	Beispiel 1	angeschmolzen	etwas rissig	nicht gebildet
	Beispiel 2	etwas angeschmolzen	etwas rissig	nicht gebildet
15	Beispiel 3	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
	Beispiel 4	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
	Beispiel 5	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
20	Beispiel 6	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
	Beispiel 7	etwas angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
25	Beispiel 8	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
	Beispiel 9	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
30 .	Beispiel 10	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
	Beipiel 11	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
35	Beispiel 12	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet

Tabelle 4

[Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiel 1 bis 10]

# Zusammensetzungen (Gewichtsteile)

	Binder	Feuerfestes Material	Zuschlag	Poly- tetra- fluor- ethy- lenharz	anionisches ober- flächenaktives Mittel	10
Vergleichs- beispiel 1	a-Hemihy- dratgips 27	Quarz 45/ Cristobalit 28	· •	. <del>-</del> ·	-	15
Vergleichs- beispiel 2	a-Hemihy- dratgips 30	Cristobalit 70	<del>-</del> .	0,001	-	···.
Vergleichs- beispiel 3	a-Hemihy- dratgips 33	Quarz 67	•	0,005	-	· · ·20
Vergleichs- beispiel 4	a-Hemihy- dratgips 27	Quarz 45/ Cristobalit 28		1,5		/ 25
Vergleichs- beispiel 5	σ-Hemihy- dratgips 30	Cristobalit 70	. <del>-</del> 	2,0	-	
Vergleichs- beispiel 6	a-Heminy- dratgips 33	Quarz 67	•	1,0	Natriumdodecyl- benzolsulfonat 0,- 0005	30
Vergleichs- beispiel 7	a-Hemihy- dratgips 30	Cristobalit 70	•	1,5	Natriummyristyl- benzolsulfonat 0,08	35
Vergleichs- beispiel 8	a-Hemihy- dratgips 27	Quarz 45/ Cristobalit 28		2,0	Natriumdodecyl- benzolsulfonat 0,1	40
Vergleichs- beispiel 9	σ-Hemihy- dratgips 27	Quarz 45/ Cristobalit 27	Silicium- carbid 1	0,01		45
Vergleichs- beispiel 10	a-Hemihy- dratgips 30	Cristobalit 20	Titancarbid 25/ Zirkonoxid 25	1,5	Natriumlauryl- sulfat 0,01/ Natriumstearylsul- fat 0,04	45 -50

Tabelle 5
[Verschiedene Merkmale (A) der Vergleichsbeispiele 1 bis 10]

Vor pneumatischem Transport

10		Abbindeaus- dehnungswert (%)	Wärmeaus- dehnungs- wert (%)	Druckfestig- keit (MPa)	Volumen der Teil- chen nicht größer als 1,9 µm (%)	Paßgenau- igkeit (Aus- maß der Ab- weichung) (mm)
15	Vergleichs-	0,90	1,35	4,4	12,6	0,01
	beispiel 1	(0,04)	(0,02)	(0,2)	(0,3)	(0,01)
	Vergleichs-	0,88	1,45	4,9	11,6	0,01
	beispiel 2	(0,02)	(0,01)	(0,2)	(0,3)	(0,01)
20	Vergleichs-	0,72	0,80	5,2	11,4	0,24
	beipiel 3	(0,03)	(0,02)	(0,4)	(0,5)	(0,04)
	Vergleichs-	0,95	1,31	5,5	11,0	0,08
	beispiel 4	(0,10)	(0,15)	(0,7)	(1,0)	(80,0)
25	Vergleichs- beispiel 5	-	-	<del>-</del>	9,8 (1,3)	; · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	Vergleichs-	0,70	0,78	5,0	11,4	0,26
30 .	beipiel 6	(0,02)	(0,02)	(0,4)	(0,4)	(0,05)
	Vergleichs-	1,00	1,41	2,8	10,0	0,08
	beispiel 7	(0,22)	(0,10)	(1,4)	(1,2)	(0,10)
35	Vergleichs-	1,21	1,33	2,1	9,6	0,10
	beipiel 8	(0,43)	(0,11)	(1,6)	(1,2)	(0,10)
	Vergleichs-	0,85	1,30	4,2	12,8	0,01
	beispiel 9	(0,03)	(0,02)	(0,2)	(0,4)	(0,01)
40	Vergleichs-	1,00	0,42	3,1	10,0	0,30
	beispiel 10	(0,35)	(0,10)	(1,5)	(0,8)	(0,15)

30

55

60

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nach dem pneumatischen Transport

	•					
	Abbinde- ausdehnung- swert (%)	Wārmeaus- dehnungs- wert (%)	Druckfestigkeit (MPa)	Volumen der Teil- chen nicht größer als 1,9 µm (%)	Paßgenau- igkeit (Aus- maß der Ab- weichung (mm)	10
Vergleichs-	0,85	1,30	4,3	11,9	0,04	
beispiel 1	(0,07)	{0,06}	(0,5)	(0,7)	(0,06)	
Vergleichs-	0,85	1,42	4,9	10,9	0,03	15
beispiel 2	(0,06)	(0,66)	(0,3)	(0,8)	(0,05)	
Vergleichs-	0,70	0,77	5,0	10,8	0,27	,
beispiel 3	(0,07)	(0,06)	(0,6)	(0,7)	(0,11)	
Vergleichs-	0,90	1,30	5,3	11,0	0,07	20
beispiel 4	(0,15)	(0,15)	(0,8)	(1,1)	(0,08)	
Vergleichs- beispiel 5	<u>-</u>	•	<u>-</u>	9,6 (1,5)	-	/25
Vergleichs-	0,70	0,76	5,0	11,2	0,27	· · .
beispiel 6	(0,03)	(0,03)	(0,4)	(0,3)	(0,05)	
Vergleichs-	0,93	1,40	2,6	9,5	0,06	30
beispiel 7	(0,20)	(0,12)	(1,1)	(0,8)	(0,06)	
Vergleichs-	1,20	1,34	2,3	9,2	0,09	
beispiel 8	(0,40)	(0,10)	(1,3)	(1,0)	(80,0)	
Vergleichs-	0,85	1,31	4,1	12,5	0,01	35
beispiel 9	(0,03)	(0,03)	(0,2)	(0,3)	{0,01}	
Ver- gleichsbe- ispiel 10	0,98 (0,34)	0,40 (0,11)	3,0 (1,3)	9,9 (1,0)	0,35 (0,21)	40

<sup>:</sup> Die Zahl in jeder Klammer ist eine Standardabweichung (Anzahl der Tests: n = 5)

## Tabelle 6

# [Verschiedene Merkmale (B) der Vergleichsbeispiele 1 bis 10]

## Gießgoldlegierung für Metall-Keramikzahnersatz

10		Mischbarkeit (Affinität mit Wasser)	Verschmelzung von Oberfläch- enteilen des Modellform- stoffs	Oberflächen- rißbildung des Gießlings	Bildung von Gießhöhlungen wegen zu geringer Atemfähigkeit
15	Vergleichs- beispiel 1	mäßig	angeschmolzen	rissig	unmöglich zu bewerten wegen Oberflächenrissen
20	Vergleichs- beispiel 2	māßig	angeschmolzen	rissig	unmöglich zu bewerten wegen Oberflächenrissen
	Vergleichs- beispiel 3	gut	angeschmolzen	rissig	unmöglich zu bewerten wegen Oberflächenrissen
25 .	Vergleichs- beispiel 4	schlecht (Mischen noch möglich)	nicht angeschmolzen	nicht rissig	in Teil des Eingusses gebildet
30 .	Vergleichs- beispiel 5	unmöglich zu mischen	-	·	•
	Vergleichs- beispiel 6	etwas schlecht	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
35	Vergleichs- beispiel 7	mäßig (Bläs- chenbildung)	nicht angeschmolzen	nicht rissig/ Gratbildung	in Teil des Eingusses gebildet
40	Vergleichs- beispiel 8	māßig (Blās- chenbildung)	nicht angeschmolzen	nicht rissig/ Gratbildung	in Teil des Eingusses gebildet
	Vergleichs- beispiel 9	gut	etwas angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet
45	Vergleichs- beispiel 10	māßig	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet

### Tabelle 6 (Fortsetzung)

### Gießpalladiumlegierung für Metall-Keramikzahnersatz

•	•			5
	Verschmelzen von Oberflächenteilen des Modellform- stoffes	Oberflächenrißbildung des Gießlings	Bildung von Gießhöhlungen wegen zu geringer Atemfähigkeit	
			•	10
Vergleichs- beispiel 1	kräftig angeschmolzen	rissig	unmöglich zu bewerten wegen Oberflächenrissen	•
Vergleichs- beispiel 2	kräftig angeschmolzen	rissig	unmöglich zu bewerten wegen Oberflächenrissen	15
Vergleichs- beispiel 3	kräftig angeschmolzen	rissig	unmöglich zu bewerten wegen Oberflächenrissen	
Vergleichs- beispiel 4	nicht angeschmolzen	nicht rissig	in Teil des Eingusses gebildet	20
Vergleichs- beispiel 5	<del>.</del>	-	<del>-</del> -	,
Vergleichs- beispiel 6	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	<sup>'</sup> 25
Vergleichs- beispiel 7	etwas angeschmolzen	nicht rissig/ Gratdbildung	in Teil des Eingusses gebildet	30
Vergleichs- beispiel 8	nicht angeschmolzen	nicht rissig/ Gratbildung	in Teil des Eingusses gebildet	
Vergleichs- beispiel 9	angeschmolzen	etwas rissig	nicht gebildet	35
Vergleichs- beispiel 10	nicht angeschmolzen	nicht rissig	nicht gebildet	٠.

Die Einschlußwirkung von feinen Teilchen und der Verbesserungseffekt in der Hitzebeständigkeit auf Grund des Einmischens des Polytetrafluorethylenharzes können bestätigt werden durch den Vergleich der Zusammensetzungen und Merkmalswerte, wie sie in Tabelle 1 bis 6 gezeigt sind.

Wie aus den Tabellen deutlich ist, ist in den jeweiligen Beispielen das Polytetrafluorethylenharz in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingemischt und das Polytetrafluorethylenharz zeigte eine Wirkung zum Einschließen der Teilchen des feuerfesten Materials, des Binders und dergleichen, und es war kein wesentlicher Unterschied in den physikalischen Merkmalen zwischen vor und nach dem pneumatischen Transport; und es ergab sich keine Herabsetzung in der Gießgenauigkeit.

Auch war es in den jeweiligen Beispielen möglich, einen Gießling mit einer Dentalgießlegierung für Metall-Keramikzahnersatz zu erzeugen, selbst mit jedem gipsgebundenen Modellformstoff. Selbst im Fall von Beispiel 1, das als das mit der geringsten Hitzebeständigkeit zu betrachten ist, wie deutlich aus Tabelle 3 ersichtlich ist, war beim Gießen mit der G-Cera Bond Typ III Palladiumlegierung mit einem hohen Liquiduspunkt, obwohl das Anschmelzphänomen des Modellformstoffes festgestellt wurde, dies noch in einem Bereich, der die klinische Anwendung ermöglicht.

Andererseits gingen in Vergleichsbeispiel 1, bei dem kein Polytetrafluorethylenharz zugesetzt war, und den Vergleichsbeispielen 2 und 3, bei denen die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes weniger war als die untere Grenze des Bereichs der vorliegenden Erfindung, die feinen Teilchen im gipsgebundenen Modellformstoff während des pneumatischen Transports verloren. Als Ergebnis wurden die Erniedrigung in der Paßformgenauigkeit und die Erhöhung in der Streuung nach dem pneumatischen Transport gefunden, wodurch die Wirkung, die durch Einmischen des Polytetrafluorethylenharzes herbeigebracht werden sollte, nicht erzielt wurde.

Spezifisch nach dem pneumatischen Transport wurden nicht nur der Abbindeausdehnungswert und der Wärmeausdehnungswert, die beide Merkmale sind, welche die Abmessungspräzision des Gießlings beeinflußten, herabgesetzt, verglichen mit denen vor dem pneumatischen Transport, sondern auch die Paßgenauigkeit des Gießlings wurde herabgesetzt. Auch der Wert der Standardabweichung nahm zu. So kann für den Fall, daß der Guß durchgeführt wird unter Verwendung der gipsgebundenen Modellformstoffe dieser Vergleichsbeispiele bestätigt werden, daß die Gießgenauigkeit schlechter wird und daß leicht eine Streuung der Gießgenauigkeit

ausgebildet wird.

Auch in den Ergebnissen, die nach Beobachtung der Gießlingoberfläche erhalten wurden, wurden bemerkenswerte Gießmängel ausgebildet, und es war unmöglich, die Gießlinge der klinischen Verwendung zuzuführen. Beim Vergleich zwischen den Beispielen 1 bis 3 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 sind zwar die jeweiligen Zusammensetzungen praktisch identisch und nur die eingemischte Menge an Polytetrafluorethylenharz ist verschieden. Aus den Untersuchungen dieser Ergebnisse wird bestätigt, daß das Vermischen des gipsgebundenen Modellformstoffs mit dem Polytetrafluorethylenharz die Hitzebeständigkeit der Gießform bemerkenswert verbessert.

Die Vergleichsbeispiele 4, 5, 7, 8 und 10 sind ein Beispiel, worin die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes die obere Grenze des Bereichs gemäß der Erfindung übersteigt. Durch Einmischen eines Überschusses des Tetrafluorethylenharzes trat in der Stufe der Entnahme des gipsgebundenen Modellformstoffs aus der Mühle ein Phänomen auf, wobei die Pulver des gipsgebundenen Modellformstoffs aneinander hafteten, die Menge, die von der Entnahmeöffnung entnommen werden konnte, war vermindert, das Weiterdrehen der Mühle für die Entnahme führte zum Mahlen des verbleibenden Modellformstoffs, was übermäßiges Mahlen bewirkte, Unterschiede in der Abbindeausdehnung, der Wärmeausdehnung und dergleichen wurden groß, und eine Streuung wurde in den charakteristischen Werten des Modellformstoffs vor dem pneumatischen Transport erzeugt.

Das Polytetrafluorethylenharz ist auch eine Substanz, die besonders starke Wasserabstoßung zeigt. In den Vergleichsbeispielen 4 und 5, in welchen die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes von 1,5 bis 2,0 Gewichtsteile ist, eine Menge, welche die obere Grenze des Bereichs der vorliegenden Erfindung übersteigt und kein anionisches oberflächenaktives Mittel eingemischt ist, wurden die Mischeigenschaften außerordentlich schlecht, so daß es unmöglich war, das Mischen nach der üblichen Mischmethode eines gipsgebundenen Modellformstoffs in einer Zahnarztpraxis durchzuführen. Insbesondere in Vergleichsbeispiel 5 konnte, nicht nur wenn selbst eine Mischmaschine benutzt wurde, das Mischen nicht durchgeführt werden, sondern auch die Merkmale konnten nicht bewertet werden. In Vergleichsbeispiel 4 konnte das Mischen kaum mittels mechanischem/Mischen bewirkt werden, und die Bewertungen im Anschmelzen des Modellformstoffs und in der Oberflächen-filbildung des Gießlings waren gut auf Grund der Wirkung des Polytetrafluorethylenharzes. Jedoch beim Einmischen des Polytetrafluorethylenharzes im Überschuß, wurde übermäßig viel Kalziumfluorid in der Gießform gebildet. Als Ergebnis wurde die Atemfähigkeit der Gießform außerordentlich erniedrigt, was zur Bildung von Gießmängeln führt, wie Rückdruckporosität, Bildung von heißen Stellen und dergleichen in einem Teil des Eingusses.

Beispiel 1 ist ein Fall, wo nur das Polytetrafluorethylenharz mit starker Wasserabstoßung eingemischt wird. In diesem Fall ist die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes so niedrig wie etwa 0,01 Gewichtsteile, so daß, selbst wenn kein anionisches oberflächenaktives Mittel in den gipsgebundenen Modellformstoff eingemischt wird, das Merkmal der Affinität mit Wasser "gut" war. Diese Bewertung wurde mittels des Vergleichs mit den derzeit verwendeten gipsgebundenen Modellformstoffprodukten gemacht und die Bewertung "gut" bedeutete, daß die Affinität mit Wasser höher ist als die der derzeit benutzten Gipsmodellformstoffprodukte und die Bewertung "mäßig" bedeutet, daß sie gleich ist zu der der derzeit benutzten. Wenn die eingemischte Menge des Polytetrasluorethylenharzes so niedrig wie etwa 0,01 Gewichtsteile ist, wurde gefunden, daß im Gegensatz zu unseren Erwartungen das Einmischen eines stark wasserabstoßenden Materials die Mischeigenschaften verbessert wurden im Vergleich zu denen der derzeit benutzten Produkte. Es kann in Betracht gezogen werden, daß dies so ist, weil durch Einmischen des Polytetrafluorethylenharzes mit starker Wasserabstoßung zwar die Affinität des Modellformstoffpulvers mikroskopisch schlechter wurde, aber da keine Koagulation wegen der guten Hydrophilität dem Modellformstoffpulver und dem Wasser erfolgte, die Mischeigenschaften verbessert wurden und daher die Bewertung bezüglich der Affinität mit Wasser makroskopisch gut wurde (organoleptische Prüfung). In Beispiel 2, in welchem die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes auf 0,1 Gewichtsteile erhöht wurde, wurde die Affinität mit Wasser zur Bewertung "mäßig" herabgesetzt, was jedoch im wesentlichen immer noch gleich der der derzeit benutzten gipsgebundenen Modellformstoffe ist. Außerdem wurde in Beispiel 3, bei dem die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes hoch ist, die Bewertung auf "etwas schlecht" herabgesetzt. Spezifisch die Bewertung "etwas schlecht" bedeutet, daß zwar noch gemischt werden kann und eine Gießform in der praktischen Benutzung hergestellt werden kann, jedoch ist die Affinität mit Wasser etwas schlechter als die der derzeit benutzten Produkte und die Mischeigenschaften sind etwas schlech-

Wie schon beschrieben, werden durch Einmischen des Polytetrafluorethylenharzes, das starke Wasserabsto-Bung hat, in die gipsgebundenen Dentalmodellformstoffe die Mischeigenschaften herabgesetzt. In den Beispielen 4 bis 6 und 10 bis 12 wurde, um dieses Merkmal zu verbessern, das anionische oberflächenaktive Mittel eingemischt. Durch Einmischen des anionischen oberflächenaktiven Mittels wurden Verbesserungen in den Mischeigenschaften festgestellt.

Spezifisch beim Vergleich zwischen Beispiel 3 und Beispiel 6 beruht der Unterschied im Mischen darauf, ob das anionische oberflächenaktive Mittel eingemischt wird oder nicht. In Beispiel 3 ist die Bewertung in der Mischbarkeit "etwas schlecht", während sie in Beispiel 6 "mäßig" ist. So wird durch Einmischen des anionischen oberflächenaktiven Mittels die Mischbarkeit verbessert.

Andererseits wird im Vergleichsbeispiel 6, bei dem die eingemischte Menge des Polytetrassuorethylenharzes 1,0 Gewichtsteile ist, also die obere Grenze, zum Zweck der Verbesserung der Affinität mit Wasser das anionische oberflächenaktive Mittel in einer Menge von 0,0005 Gewichtsteilen eingemischt. In diesem Vergleichsbeispiel wurde, da die eingemischte Menge des an ionischen oberflächenaktiven Mittels zu gering ist, keine Verbesserungswirkung im Vergleich mit Beispiel 3 gefunden, bei dem kein anionisches oberflächenaktives Mittel eingemischt ist.

Als Probleme in dem Fan, wo das anionische oberflächenaktive Mittel in dem gipsgebundenen Modellformstoff eingemischt wird, sind die Herabsetzung in der Druckfestigkeit und die Verlängerung in der Abbindezeit. Durch diese Probleme tritt möglicherweise ein Gießeffekt auf, der "Gußgrat" genannt wird und durch einen Mangel in der Festigkeit der Gießform bewirkt wird. Es hat sich bisher durch Untersuchungen gezeigt, daß als Faktoren zur Bestimmung der Druckfestigkeit der Gießform die eingemischte Menge und die Eigenschaften des α-Hemihydratgipses als Binder einen Hauptteil ausmacht und daß ein feuerfestes Material und der Zuschlag als andere Bestandteilskomponenten des gipsgebundenen Modellformstoffs keinen großen Einfluß haben. Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß als Grund der Herabsetzung der Druckfestigkeit das eingemischte anionische oberflächenaktive Mittel das Wachstum der Kristalle von α-Hemihydratgips als Binder des gipsgebundenen Modellformstoffes zum nadelähnlichen Zustand inhibiert und bewirkt, daß er in einem tafelförmigen Zustand kristallisiert, was zur Herabsetzung der Druckfestigkeit der Gießform führt. Es ist schon durch Untersuchungen sowie die Qualitätsprüfung von Produkten erwiesen, die bisher durchgeführt wurden, daß die geringste Druckfestigkeit damit keine Gießgrate ausgebildet werden, 3 MPa als Grenzwert ist.

Beim Vergleich zwischen den Beispielen 1 bis 3 und den Beispielen 4 bis 6 war, wenn die eingemischte Menge des an ionischen oberflächenaktiven Mittels bis zu etwa 0,01 Gewichtsteile war, die Erniedrigung in der 15 Druckfestigkeit gering, und es wurde keine Ausbildung von Gießgrat gefunden. Jedoch in den Proben, bei denen die eingemischte Menge des anionischen oberflächenaktiven Mittels hoch ist, wurde eine Herabsetzung in der Druckfestigkeit festgestellt Spezifisch in den Beispielen 1 und 4, in denen die eingemischte Menge an  $\alpha$ -Hemihydratgips gleich ist, jedoch die eingemischte Menge des anionischen oberflächenaktiven Mittels sich voneinander unterscheidet, wurde die Druckfestigkeit von 4,4 MPa auf 4,2 MPa herabgesetzt. In entsprechender Weise wurde in den Beispielen 2 und 5 die Druckfestigkeit von 5,0 MPa auf 4,8 MPa herabgesetzt, und in den Beispielen 3 und 6 wurde die Druckfestigkeit von 4,8 MPa auf 4,5 MPa herabgesetzt. In den Beispielen 10, 11 und 12, bei denen die eingemischte Menge des anionischen oberflächenaktiven Mittels von 0,002 bis 0,004 Gewichtsteile beträgt, wurde zwar die Druckfestigkeit herabgesetzt, jedoch überstieg sie 3 MPa als Grenzwert, bei dem kein, Gießgrat ausgebildet wird und in tatsächlichen Gießversuchen wurde keine Ausbildung von Gießgrat gefunden.

Jedoch in den Proben, in denen die eingemischte Menge des anionischen oberflächenaktiven Mittels hoch ist, war die Herabsetzung in der Druckfestigkeit bemerkenswert, und es wurde die Ausbildung von Gießmängeln festgestellt. In den Vergleichsbeispielen 7 und 8 ist die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes so hoch wie von 1,5 bis 2,0 Gewichtsteile und um die Mischeigenschaften zu verbessern wurde das anionische oberflächenaktive Mittel in einer Menge so hoch wie 0,08 bis 0,1 Gewichtsteile eingemischt. In Vergleichsbeispiel 7 und Beispiel 2 sind zwar die Hauptkomponenten die gleichen, da jedoch in Vergleichsbeispiel 7 das anionische oberflächenaktive Mittel in höherer Menge eingemischt wurde, war die Druckfestigkeit so gering wie 2,8 MPa, ein Wert, der um 40% herabgesetzt ist, verglichen mit dem in Beispiel 2 und weniger als 3 MPa als Grenzwert war, und daher wurde in dem Gießversuch die Ausbildung von Gießgrat gefunden. In entsprechender Weise war in Vergleichsbeispiel 8, in dem die eingemischte Menge des anionischen oberflächenaktiven Mittels so hoch wie 0,1 Gewichtsteile war, die Druckfestigkeit 2,1 MPa, ein Wert, der um etwa 50% erniedrigt war verglichen mit dem in Beispiel 1, und es wurde die Ausbildung von Gießgrat festgestellt.

Die Gießform, welche durch Verwendung des gipsgebundenen Modellformstoffs hergestellt ist, in den ein Polytetrafluorethylenharz gemäß der vorliegenden Erfindung eingemischt ist, ist in der Hitzebeständigkeit verbessert und macht es möglich, Güsse mit Gießlegierungen für Metall-Keramikzahnersatz durchzuführen, was bisher als unmöglich betrachtet wurde.

Jedoch in dem Fall, daß die eingemischte Menge des Polytetrafluorethylenharzes gering ist, kann es möglich sein, daß ein Phänomen eintritt, wobei die Modellformstoffkomponenten auf dem Gießling anschmelzen oder Oberflächenrisse auftreten. Selbst in solchen Fällen ist nicht nur das Ausmaß des Auftretens eines solchen Phänomens gering, sondern es ist auch möglich den Gießling der klinischen Verwendung zuzuführen, obwohl Sandstrahlen zur Entfernung des angeschmolzenen Modellformstoffs notwendig ist und Polieren zur Beseitigung der Oberflächenrißbildung nötig ist und erwartet werden kann, daß die zahnärztliche Arbeit kompliziert wird. Um dieses Phänomen zu vermeiden ist es wirksam, in den gipsgebundenen Modellformstoff eine Substanz einzumischen, die schlechte Benetzbarkeit mit dem geschmolzenen zu gießenden Metall hat und die damit schlecht reaktiv ist. In der vorliegenden Erfindung wurden Versuche so durchgeführt, daß als eine solche Substanz ein Teil des feuerfesten Materials ersetzt wurde und ein Zuschlag eingemischt wurde, der Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride umfaßt und die Ergebnisse, wie sie in den Beispielen und Vergleichsbeispielen gezeigt sind, wurden erhalten.

Der Unterschied zwischen den Beispielen 1 und 7 beruht nur auf der Tatsache, daß ein Gewichtsteil von jeweils Quarz und Cristobalit durch Siliciumcarbid bzw. Bornitrid ersetzt wurde. Bezüglich der Bewertungsergebnisse der Gießmängel in Beispiel 1 wurde, da die eingemischte Menge an Polytetrafluorethylenharz 0,01 Gewichtsteile als untere Grenze ist, das Phänomen des Anschmelzens des gipsgebundenen Modellformstoffs und der Oberflächenrißbildung beobachtet. Andererseits wurde in Beispiel 7, in dem der Zuschlag mit einer Menge von 2 Gewichtsteilen insgesamt eingemischt ist, die Verbesserung im Phänomen des Anschmelzens des gipsgebundenen Modellformstoffes gefunden, und die Oberflächenrißbildung konnte vollständig verhindert werden. In entsprechender Weise ist in Beispiel 8, in dem zwei Gewichtsteile von jeweils Quarz und Cristobalit der Zusammensetzung des Beispiels 1 durch Titanoxid bzw. Titancarbid ersetzt wurden, ein Guß erhalten worden, der ganz frei ist von der Ausbildung des Anschmelzens des gipsgebundenen Modellformstoffs und von Oberflächenrißbildung.

Andererseits war in Vergleichsbeispiel 9, bei dem ein Gewichtsteil des Cristobalits in der Zusammensetzung 65 von Beispiel 1 durch Siliciumcarbid ersetzt wurde, wodurch die Erzeugung von Gießmängeln verhindert werden soll, die Wirkung gegen Gießmängel nicht ausgeprägt, verglichen mit Beispiel 1. Aus diesen Ergebnissen ist zu verstehen, daß in dem Fall, wo Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride als Zuschlag in den gipsgebunde-

nen Modellsormstoff engemischt werden, um Gießmängel, wie Anschmellen des Modellsormstoffs zu verhindern, die eingemischte Menge an Zuschlag erwünschterweise 2 Gewichtsteile oder mehr ist.

Die Verbesserungen im Anschmelzen des Modellformstoffs auf den Gießling und in der Oberflächenrißbildung durch Zugabe von Metalloxiden, Metallcarbiden oder Metallnitriden, als Zuschlag werden in den Beispielen 7 bis 12 bestätigt. Insbesondere in den Beispielen 11 und 12 wurde, da die eingemischte Menge an Polytetrafluorethytenharz 1,0 Gewichtsteile als obere Grenze des Bereichs gemäß der Erfindung ist und die eingemischte Menge des Zuschlags hoch ist, die Hitzebeständigkeit in solchem Ausmaß verbessert, daß kein Unterschied zu finden ist, verglichen mit einem phosphatgebundenen Modellformstoff.

Als notwendige Bedingungen für Dentalmodellformstoff sind verschiedene Bedingungen aufgezählt. Unter ihnen ist die wichtigste Bedingung, eine solche Ausdehnung zu haben, daß man das Schrumpfen zum Zeitpunkt des Gießens eines Gießmetalls kompensiert. Beim derzeitigen Dentalgießsystem ist es eine feststehende Tatsache, daß diese Bedingung sehr wichtig ist. Von verschiedenen Versuchen und der Forschung in der Literatur ist zu sehen, daß das Ausmaß der Ausdehnung, das notwendig ist, um das Gießschrumpfen von Gießlegierungen für Metall-Keramikzahnersatz zu kompensieren, wenigstens 1,5% der Summe des Abbindeausdehnungswerts und des Wärmeausdehnungswerts ist.

Es wurde bestätigt, daß das Einmischen von Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden als Zuschlag brauchbar ist zur Verhinderung von Gießmängeln. Da jedoch die Verminderung der Menge an α-Hemihydratgips zum Zweck der Gewährleistung der eingemischten Menge an Zuschlag zu einer bemerkenswerten Verminderung der Druckfestigkeit der Gußform führt und Gießmängel, wie die Bildung von Gießgrat bewirkt, konnte befürchtet werden, daß es unmöglich ist, dies praktisch anzuwenden, da es unvermeidbar ist, einen Teil des feuerfesten Materials wie Quarz und Cristobalit durch den Zuschlag zu ersetzen. Jedoch haben Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride als Zuschlag keine solche Art, daß eine Änderung der Kristallform (Transformationen) bei einer spezifischen Temperatur erfolgt, wie in Cristobalit oder Quarz als feuerfestem Material und man kann von ihnen nicht erwarten, daß sie eine Wärmeausdehnung bewirken. Aus diesen Gründen erniedrigt das Einmischen von Metalloxiden, Metallcarbiden oder Metallnitriden in den gipsgebundenen Modellformstoff / den Wärmeausdehnungswert so weit wie möglich, was zum Auftritt eines Phänomens führt, wobei keine Ausdehnung erhalten wird, die zur Kompensation des Gießschrumpfens nötig ist.

In Beispiel 12, in dem die eingemischte Menge des Zuschlags 40 Gewichtsteile insgesamt ist, übersteigt die Summe des Abbindeausdehnungswertes und des Wärmeausdehnungswertes kaum 1,5%. Andererseits ist in Vergleichsbeispiel 10, wo die eingemischte Menge des Zuschlags 50 Gewichtsteile insgesamt ist und die Wärmeausdehnung erniedrigt ist, der gesamte Ausdehnungswert unterhalb 1,5% als Grenzwert und daher war es unmöglich, das Gießschrumpfen zu kompensieren.

Aus diesen Ergebnissen ist zu verstehen, daß in dem Fall, wo beabsichtigt ist, das Anschmelzen von Oberflächenteilen des Modellformstoffs und die Oberflächenrißbildung zu verbessern, indem man Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride als Zuschlag einbringt, die eingemischte Menge des Zuschlags erwünschterweise nicht größer ist als 40 Gewichtsteile.

Wie schon früher ausführlich beschrieben, können, da die gipsgebundenen Dentalmodellformstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung in denen im Gemisch enthaltend  $\alpha$ -Hemihydratgips als Binder und Quarz oder Cristobalit als feuerfestes Material mit einem Polytetrafluorethylenharz gemischt ist und das Polytetrafluorethylenharz in einen faserförmigen Zustand in einer Mahlstufe überführt wird, wodurch die feinen Teilchen im Modellformstoff eingeschlossen werden, um Verluste der feinen Teilchen in einer pneumatischen Transportstufe zu verhindern, gipsgebundene Dentalmodellformstoffe mit stabilen Merkmalswerten, wie Abbindeausdehnungswerte und Wärmeausdehnungswerte erhalten werden und daher es nun möglich ist, Dentalmetallzahnersatz mit hoher dimensionaler Präzision herzustellen.

Durch Einmischen des Polytetrafluorethylenharzes in den gipsgebundenen Dentalmodellformstoff verändert sich auch das Tetrafluorethylenharz zu Fluorwasserstoffgas in der Erhitzungsstufe einer Gießform in einem Ofen nach der Modellbildung, das dann mit dem wasserfreien Gips, in welches ein α-Hemihydratgips als Binder beim Erhitzen der Gießform verändert wird unter Bildung von Kalziumfluorid mit hoher Hitzebeständigkeit reagiert, wodurch die Hitzebeständigkeit der Gußform selbst verbessert wird. Als Ergebnis ist es nun möglich, das Gießen von Gießlegierungen für Metall-Keramikzahnersatz unter Verwendung von gipsgebundenem Modellformstoff durchzuführen, eine Tatsache, die bisher durch die herkömmlichen Technologien als unmöglich betrachtet wurde.

Auch wird als zufälliger Effekt durch den Einschlußeffekt der seinen Teilchen durch Einmischen von Polytetrafluorethylenharz und Überführen desselben in einen fasrigen Zustand in der Mahlstuse ein Effekt zur Verhinderung des Wegfliegens der seinen Teilchen im gipsgebundenen Modellsormstoff zum Zeitpunkt der Mischoperation des Modellsormstoffs bei der Herstellung von Gießsormen erhalten.

Gegen das Problem, daß die Mischbarkeit schlechter wird durch Einmischen des Polytetrafluorethylenharzes mit hoher Wasserabstoßung ist es nun auch möglich, dies zu überwinden, indem man eines oder mehrere anionische oberflächenaktive Mittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkysulfaten einmischt.

Zusätzlich wurde bestätigt, daß zum Zweck der Verhinderung des Anschmelzens von Oberflächenteilen des Modellformstoffs am Gießling sowie zur Verhinderung von Oberflächenrißbildung es wirksam ist, Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride als Zuschlag einzumischen.

lm Lichte des obigen ist ein gipsgebundener Dentalmodellformstoff, der die oben beschriebenen verschiedenen Wirkungen gemäß der vorliegenden Erfindung hat, ein sehr wertvoller Beitrag auf dem Dentalgebiet.

Während die Erfindung im einzelnen unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen derselben beschrieben wurde, ist dem Fachmann ersichtlich, daß zahlreiche Abanderungen und Modifikationen durchgeführt werden können ohne sich vom Geist und Umfang derselben zu entfernen.

### Patentansprüche

1. Gipsgebundener Dentalmodellformstoff, umfassend 100 Gewichtsteile eines Gemischs, enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,01 bis 1,0 Gewichtsteile eines Polytetrafluorethylenharzes darin eingemischt, enthält.

2. Gipsgebundener Dentalmodellformstoff, umfassend 100 Gewichtsteile eines Gemischs, enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,01 bis 1,0 Gewichtsteile eines Polytetrafluorethylenharzes und 0,001 bis 0,05 Gewichtsteile von einem oder mehreren anionischen oberflächenaktiven Mitteln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkysulfaten darin eingemischt, enthält.

3. Gipsgebundener Dentalmodellformstoff, umfassend 100 Gewichtsteile eines Gemischs, enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material, dadurch gekennzeichnet, daß er (c) eine oder mehrere Zuschläge ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden enthält und 0,01 bis 1,0 Gewichtsteile eines Polytetrafluorethylenharzes eingemischt, enthält.

4. Gipsgebundener Dentalmodellformstoff, umfassend 100 Gewichtsteile eines Gemischs, enthaltend (a) α-Hemihydratgips als Binder und (b) Quarz und/oder Cristobalit als feuerfestes Material, dadurch gekemzeichnet, daß er (c) eine oder mehrere Zuschläge ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden enthält und 0,01 bis 1,0 Gewichtsteile eines Polytetrafluorethylenharzes und 0,001 bis 0,05 Gewichtsteile von einem oder mehreren anionischen oberflächenaktiven Mitteln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkysulfaten darin eingemischt, enthält.

- Leerseite -